

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-044888  
(43)Date of publication of application : 14.02.1995

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

(21)Application number : 05-205899

(71)Applicant : TAIYO YUDEN CO LTD

(22)Date of filing : 27.07.1993

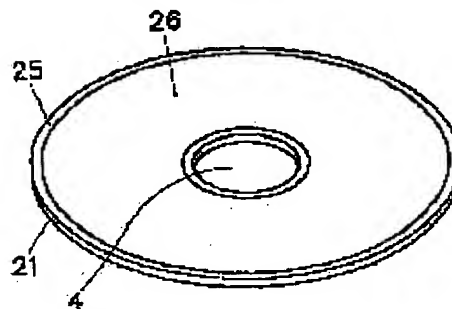
(72)Inventor : ARAI YUJI  
MATSUMOTO TAKANOBU  
SHIN ARIAKE  
ISHIGURO TAKASHI

## (54) OPTICAL INFORMATION MEDIUM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To ensure high reliability as well as to make it possible to easily and satisfactorily write letters or a pattern on the surface of the protective layer of an optical information medium with a water- or oil-based ink.

**CONSTITUTION:** When a layer taking part in recording or reproduction is formed on a substrate 21 to obtain the optical information medium, a hydrophilic surface 26 is formed on one principal side of the medium opposite to the side on which laser light is made incident by curing a polymerizable resin contg. a hydrophilic monomer. This monomer is preferably a monomer having at least one ethylenically unsatd. bond in each molecule and the polymerizable resin is preferably a resin curable with active energy beams.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	19.05.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3197400
[Date of registration]	08.06.2001
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	21.10.2002

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-44888

(43) 公開日 平成7年(1995)2月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 1 1 B 7/24

識別記号

5 3 6 Z

庁内整理番号

7215-5D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平5-205899

(22) 出願日 平成5年(1993)7月27日

(71) 出願人 000204284

太陽誘電株式会社

東京都台東区上野6丁目16番20号

(72) 発明者 新井 雄治

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(72) 発明者 松本 孝信

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(72) 発明者 辛 有明

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(74) 代理人 弁理士 北條 和由

最終頁に続く

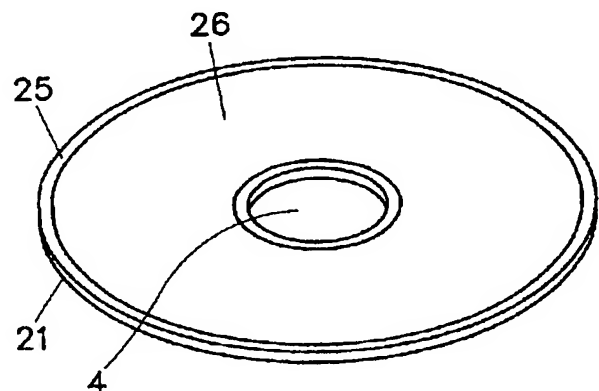
(54) 【発明の名称】 光情報媒体

(57) 【要約】

【整理番号】 0050283-01

【目的】 水性インクや油性インクを用いて光情報媒体の保護層の表面に一定の文字や図柄を容易かつ良好に書込可能とすると共に、高信頼性を得る。

【構成】 基板上に記録または再生に関与する層が形成された光情報媒体であって、レーザ光が入射する面と反対側の主面に親水性モノマーを含む重合性樹脂が硬化されてなる親水性表面26が設けられている。この親水性表面26を形成する重合性樹脂中の親水性モノマーは、分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有するモノマーが良い。また、重合性樹脂は、活性エネルギー線硬化性樹脂であることが望ましい。



【整理番号】 0050283-01

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に記録または再生に関与する層が形成された光情報媒体において、レーザ光入射面以外の面に親水性モノマーを含む重合性樹脂が硬化されてなる親水性表面を有することを特徴とする光情報媒体。

【請求項 2】 請求項 1 において、前記親水性モノマーは、分子中に少なくとも 1 個のエチレン性不飽和結合を有するモノマーであることを特徴とする光情報媒体。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 において、前記親水性モノマーは、ポリエーテル変性モノアクリレート、ポリエーテル変性ポリアクリレート、ポリエーテル変性モノメタアクリレート、ポリエーテル変性ポリメタアクリレート、アクリルアミド誘導体、メタアクリルアミド誘導体、アミノ基を有するモノアクリレート、アミノ基を有するポリアクリレート、アミノ基を有するモノメタアクリレート、アミノ基を有するポリメタアクリレート、水酸基を有するモノアクリレート、水酸基を有するポリアクリレート、水酸基を有するモノメタアクリレート、水酸基を有するポリメタアクリレート、燐酸基を有するモノアクリレート、燐酸基を有するポリアクリレート、燐酸基を有するポリメタアクリレート、含窒素環状ビニルモノマーのうちから選択される少なくとも 1 種のモノマーであることを特徴とする光情報媒体。

【請求項 4】 請求項 1 または 2 において、前記親水性モノマーは、ジメチルアクリルアミド、ポリエチレングリコール単位をもつモノアクリレート、ポリエチレングリコール単位をもつジアクリレート、アルキル置換アクリルアミド、アルキル置換メタアクリルアミド、アルコキシ変性アクリルアミド、アルコキシ変性メタアクリルアミド、メチロール変性アクリルアミド、メチロール変性メタアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノメチルアクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジエチルアミノメチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタアクリレート、多価アルコールジグリシジルエーテルモノアクリレート、多価アルコールジグリシジルエーテルポリアクリレート、多価アルコールジグリシジルエーテルモノメタアクリレート、多価アルコールジグリシジルエーテルポリメタアクリレート、アルキレンオキシド変性リン酸モノアクリレート、アルキレンオキシド変性リン酸モノメタアクリレート、アルキレンオキシド変性リン酸ジアクリレート、アルキレンオキシド変性リン酸ジメタアクリレート、カプロラクトン変性リン酸モノアクリレート、カプロラクトン変性リン酸モノメタアクリレート、カプロラクトン変性リン酸ジアクリレート、カプロラクトン変性リン酸ジメ

タアクリレート、アクリロイルモルホリン、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルサクシイミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムのうちから選択される少なくとも 1 種のモノマーであることを特徴とする光情報媒体。

【請求項 5】 請求項 1～4 の何れかの光情報媒体において、前記重合性樹脂は、活性エネルギー線硬化性樹脂であることを特徴とする光情報媒体。

【請求項 6】 請求項 1～5 の何れかの光情報媒体において、前記重合性樹脂は、光開始剤を含むことを特徴とする光情報媒体。

【請求項 7】 請求項 1～6 の何れかの光情報媒体において、前記重合性樹脂は、前記親水性モノマーに可溶の親水性樹脂を含むことを特徴とする光情報媒体。

【請求項 8】 請求項 1～7 の何れかの光情報媒体において、前記重合性樹脂は、親水性モノマーに溶解し、かつ分子中に少なくとも 1 個のエチレン性不飽和結合を有する化合物を含むことを特徴とする光情報媒体。

【請求項 9】 請求項 1～8 の何れかの光情報媒体において、前記重合性樹脂は、増粘剤を含むことを特徴とする光情報媒体。

【請求項 10】 請求項 1～9 の何れかの光情報媒体において、前記重合性樹脂は、前記親水性モノマーに不溶の無機または有機顔料を含むことを特徴とする光情報媒体。

【請求項 11】 請求項 1～10 の何れかの光情報媒体において、親水性表面にインクが吸収定着されて平坦な表示が施されていることを特徴とする光情報媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、良好な印刷性を得ることが出来る光情報媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、オーディオや情報処理等の分野で、コンパクトディスクの名称を有する光情報媒体（以下「CD」と称する。）が広く普及している。この CD は、ポリカーボネート等のドーナツ状の円板からなる基板の上に金やアルミニウム等を蒸着して反射層を設け、さらにその上に紫外線硬化性樹脂等の保護層で覆った構造になっている。そして、データは、前記基板の表面に螺旋状の配列に従って凹凸状のピットを形成することで記録してあり、このピットは、基板を成形するときにスタンパー等の型に倣って予め形成しておき、その上に前記の反射層が設けられている。従って、この CD は、製造されたときは、既にデータが記録されており、再生専用の光情報媒体として使用される。

【0003】 この CD は、それに記録された内容を示すインデックス表示や各種のデザインを紫外線硬化性インクや油性インクによって保護層の表面に印刷してある。これらの印刷は、通常、スクリーン印刷、タンポ印刷或

はオフセット印刷といった版の転写による印刷手段により行なわれている。これらの印刷手段は、同一パターンを同時に多数印刷する、いわゆる多量印刷に適する印刷手段である。

【0004】一方、いわゆるカラオケブームに象徴されるように、アマチュアによる自演熱が高まり、その裾野が広がるに伴い、アマチュア演奏家が比較的小数の自作CDを作る活動も盛んになってきた。これらの自作CDは、例えば、プロモーション用、オーディション用、テスト用或は自費出版用等として作られる。特に、レーザーを用いて1回だけ記録することができ、その記録内容をCDプレーヤーで再生できる、いわゆるCD-WO等のワンスライト型の光情報媒体が開発されるに至り、こうした自作CDがより手軽に作ることができるようになった。また、コンピュータの分野においてもいわゆるCD-ROMが広く普及し、いわゆるワンスライト型の光情報媒体の普及に伴い、CD-WOを用いてユーザが自作のCD-ROMを作ることも行われるようになっていく。

【0005】

【発明が解決しようとしている課題】こうして作られた自作CD等の光情報媒体の保護層には、何も記載されていないか、或は紫外線硬化性インクや油性インクによって共通の文字や図柄が印刷されてるだけであり、パーソナルな情報を光情報媒体に記録する前、或は後に保護層の表面或はレーベルの印刷面に記録内容のインデックスや、さらに必要があればその他のデザインを表示する必要が生じる。

【0006】しかし、前記の印刷手段は、保護層を設けた後、その製造工程で印刷するものであり、保護層の面も印刷面も共に疎水性であるために、パーソナルな情報の記録後に保護層の表面に印刷するには過大な設備を要し、個人的に任意の情報を自由に印刷することは困難である。このため、一般に油性のフエルトペン等を用いて保護層の表面に書き込む方法や、ラベル等を貼って表示を施す手段がとられる。しかし、1枚ずつ手で書き込まなければならないため、面倒であると共に、描いたパターンや描画品質にバラツキが出たりするため、体裁が悪く、折角作った光情報媒体の外観を損なうという問題があった。また、特にラベルを貼った場合は、表示面がラベルの厚さだけ盛り上がり、再生や追記の際に光情報媒体の偏心や面ブレ等を招くという問題があった。

【0007】また、パーソナルに簡易に少量多品種の印刷をするための手段として広く知られている印刷方式にインクジェット方式があり、これをレーベル印刷に使用することが考えられる。しかし、インクジェット方式は水性インクが使用されているため、従来の光情報媒体に単に印刷した場合に、表面からインクがはじかれてしまい、拭くと直ちに落ちてしまい、現実には印刷不可能である。そこで、光情報媒体の印刷面を親水性の被膜とす

ることが考えられる。しかし、例えばOHPフィルム等に用いられてきたポリビニルアルコール水溶液等からなる非反応性の親水性被膜を用いた場合、耐水性が悪くなるため、光情報媒体の光記録という観点から信頼性を得ることができないという問題があった。

【0008】本発明は、このような従来の問題点に鑑み、光情報媒体の保護層の表面に一定の文字や図柄を容易かつ良好に形成することができると共に、光記録の観点からの信頼性および印刷の信頼性に優れた光情報媒体を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、前記目的を達成するため、本発明において採用した手段は、基板上に記録または再生に関与する層が形成された光情報媒体において、レーザ光入射面以外の面に親水性モノマーを含む重合性樹脂が硬化されてなる親水性表面を有することを特徴とする光情報媒体である。

【0010】この光情報媒体の好ましい実施態様を挙げると、次の通りである。親水性モノマーは、分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有するモノマーであることが好ましい。具体的には、親水性モノマーは、ポリエーテル変性モノまたはポリ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド誘導体、アミノ基を有するモノまたはポリ(メタ)アクリレート、水酸基を有するモノまたはポリ(メタ)アクリレート、燐酸基を有するモノまたはポリ(メタ)アクリレート、含窒素環状ビニルモノマーのうちから選択される少なくとも1種のモノマーが好ましく、さらに具体的には、親水性モノマーは、ジメチルアクリルアミド、ポリエチレングリコール単位をもつモノ(または)ジアクリレート、アルキル置換(メタ)アクリルアミド、アルコキシ変性(メタ)アクリルアミド、メチロール変性(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、多価アルコールジグリシジルエーテルモノまたはポリ(メタ)アクリレート、アルキレンオキシド変性リン酸モノまたはジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性リン酸モノまたはジ(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルサクシイミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムのうちから選択される少なくとも1種のモノマーが好ましい。

【0011】重合性樹脂は、活性エネルギー線硬化性樹脂であることが好ましく、またそれは、光開始剤、親水性モノマーに可溶の親水性樹脂、増粘剤、親水性モノマーに不溶の無機または有機顔料、親水性モノマーに溶解しかつ分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する化合物を含むことも良い。

## 【0012】

【作用】本発明による光情報媒体では、印刷用インクの定着性が良好になり、水性インクを用いる筆記具や油性インクを用いる筆記具の何れの筆記手段によっても任意に文字や図柄を描くことができる。もちろん、紫外線硬化インク等の他の方法によることも可能である。さらに、本発明による光情報媒体は、ラベル等を貼って表示を施したものに比べて、表示面が平坦となるために、再生や追記の際の偏心や面ブレ等が発生するのを防止することができる。

【0013】このような要請にかない、しかもインクの濡れ性や親水性等の印刷性を良好にするための材料として、本発明で用いられる親水性モノマーは、ポリエーテル変性モノまたはポリ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド誘導体、アミノ基を有するモノまたはポリ（メタ）アクリレート、水酸基を有するモノまたはポリ（メタ）アクリレート、磷酸基を有するモノまたはポリ（メタ）アクリレート、含窒素環状ビニルモノマーのうちから選択される少なくとも1種のモノマーが好ましい。

【0014】また、親水性モノマーを、ジメチルアクリルアミド、ポリエチレングリコール単位をもつモノ（または）ジアクリレート、アルキル置換（メタ）アクリルアミド、アルコキシ変性（メタ）アクリルアミド、メチロール変性（メタ）アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、多価アルコールジグリシジルエーテルモノまたはポリ（メタ）アクリレート、アルキレンオキサイド変性リン酸モノまたはジ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性リン酸モノまたはジ（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルサクシイミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムのうちから選択される少なくとも1種のモノマーを選択することにより、高い親水性、密着性、硬化性、硬化被膜強度、を良好なものとする事が可能になる。

【0015】前記親水性モノマーを含む重合性樹脂は、活性エネルギー線硬化性であることにより光情報媒体の製造時間を短縮することが可能になる。例えば、同樹脂を紫外線硬化型とすることにより、熱硬化に比較して基板に余計な熱を与えることなく、反りや剥離の少ない光情報媒体を得ることができる。また、この重合性樹脂に親水性モノマーに可溶の親水性樹脂を含ませることにより、親水性や粘度の調整を行うことができ、光情報媒体の製造バラツキを低減することが可能になる。特に、親水性モノマーに溶解し、かつ分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する化合物を配合することもできる。また、重合性樹脂に増粘剤を含ませることによ

り、粘度を向上させることができ、スクリーン印刷法等に適用することが可能となり、光情報媒体の任意の面に親水性モノマーを含む重合性樹脂膜を形成することが可能となる。重合性樹脂に親水性モノマーに不溶の無機または有機顔料を含むことにより、粘度を調整し、印刷した場合のニジミやかすれの程度を調整することができる。

## 【0016】

【実施例】次に、図面を参照しながら、本発明の実施例について具体的に説明する。図1は、光情報媒体を再生光が入射する面の裏面側から見たもので、透光性基板21は同図において下面側となっている。この図に示すように、紫外線硬化樹脂層25の表面に親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26が形成されている。光情報媒体の中心に設けられた孔は、CDプレーヤーに光情報媒体をセットしたとき、スピンドルのクランプでクランプするためのクランプ孔4である。

【0017】図2は、前記光情報媒体の例として、いわゆるワンスライト型の光情報媒体の断面を模式的に示している。ポリカーボネート樹脂等からなる透光性基板21の上に螺旋状にトラッキング用の案内溝22が形成され、その上に色素記録層23がコーティングされている。この色素記録層23の上に金、銀、アルミニウム等の金属膜からなる反射層24が形成され、その上に保護層25が設けられている。さらに、この保護層25の上に後述する親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26が形成されている。

【0018】光情報媒体2に使用される前記の板状の透光性基板21は、レーザ光に対する屈折率が1.4～1.6の範囲の透明度の高い材料で、耐衝撃性に優れた樹脂が使用される。具体的には、ポリカーボネート、ポリオレフィン、アクリル等が例示できるが、これらに限られる訳ではない。透光性基板21は、このような樹脂材料を用いて、例えば、射出成形法等の手段により成形される。図2に示されたように、このような透光性基板21の表面には、スパイラル状の案内溝22または、他の形状によるトラッキングガイド手段を設けておいても良い。このようなトラッキングガイド手段は、通常、スタンパを用い、公知の方法にて形成できる。

【0019】この光情報媒体は、レーザ光により光学的に読み取り可能な情報を記録するための部分か、或は記録した部分の少なくとも何れかを備えており、これは例えば、レーザ光を照射することにより、光学的に情報を再生または記録し得る層や、記録または再生に関与する基板表面或はそれ以外の表面を意味する。例えば、図2に示した前述のワンスライト型の光情報媒体の場合、透光性基板21の上に形成された色素記録層23とその上に形成された反射層24により、情報の記録と再生を可能にする。他方、基板上に光反射層及び保護層が順次積層されたCD等の読み出し専用の光情報媒体では、透光

性基板 21 上に形成されたピット列とそれを覆う反射層とにより情報の再生を行う。

【0020】記録や再生の方式は、光学的なものであり、レーザ光によるものや光磁気記録再生方式等が一般的である。このような情報の記録や再生は、光情報媒体の片面側から行われ、具体的には透光性基板 21 の表面側からレーザ光を入射させる等の手段で行われる。他方の面側から光学的な情報の記録や再生は行われない。記録光、再生光としてレーザ光を用いる場合、波長 750 ~ 830 nm のものが一般的であるが、これ以外の波長のレーザ光を使用してもよい。

【0021】さらに、図 2 に示した色素記録層 23 や反射層 24 の他に、他の層を設けることもある。例えば、結着性を向上させるための層等、情報を記録する以外に信頼性を向上させるための層等を設けることもある。また図 2 では、色素記録層 23 が透光性基板 21 上に直接被着されているが、その間に他の層が設けられる場合もある。

【0022】保護層 25 は、透光性基板 21 と反対側から受ける物理的または機械的障害に対して情報記録部分を保護する層であり、透光性基板 21 側と反対側に設けられる。このような保護層 25 は、耐衝撃性に優れた樹脂が好ましい。保護層 25 の厚みは、5 ~ 10 ミクロンの範囲が好ましく、それは材質の異なる複数の層からなるものであっても構わない。

【0023】保護層 25 は、一般には重合してポリマーとなり得る有機化合物のモノマーおよびオリゴマーを塗布後、重合反応させることによりこれを得ることができる。重合反応により有機ポリマーとしてこれを得る場合には、エチレン不飽和結合を有するモノマー、オリゴマーに、必要に応じてポリマー、光開始剤、メチルエチルケトン、アルコール等の溶剤、レベリング剤、帯電防止剤等の添加物を加えたものを塗布し、紫外線もしくは電子線を照射することにより重合させる方法が有利である。特に、保護層 25 の形成の際の基板や情報層への悪影響を防止し、短時間で形成できるため、紫外線硬化樹脂が好ましい。

【0024】このような紫外線硬化樹脂は、光情報媒体に用いるものであれば、公知の紫外線硬化樹脂が適用可能である。具体的には、N-ビニルピロリドン、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート等の樹脂を例示できる。しかし、重合の方法は前述のような活性エネルギー線硬化、具体的には紫外線や電子線照射に限られるわけではなく、エポキシ樹脂やウレタン樹脂のように、熱によって重合が進むものであってもよいし、ジアルコキシシランカップリング剤のように空気中の水分で重合反応が進むものであってもよい。

【0025】こうして得られた重合物の主鎖および側鎖は、飽和もしくは不飽和系の直鎖状炭化水素であっても

よいし、メラミン、ビスフェノール系等の環状化合物を含んでいてもよい。また、この重合物の主鎖または側鎖の途中に一個以上のエーテル結合を含むポリエーテル、エステル結合を含むポリエステル、ウレタン結合を含むポリウレタン、イオン結合を含むアイオマー、アミド結合を含むポリアミド、イミド結合を含むポリイミド、スルホン結合を含むポリスルホン、スルフィド結合を含むポリスルフィド等に例示されるその他の結合を含んでいてもかまわない。これらの結合をふたつ以上含む共重合化合物であってもよいし、ブロックポリマーであってもかまわない。

【0026】これらの重合物の防湿性を向上させるために、側鎖にフルオロカーボン等を含んでいてもよいし、ハロゲン化水素による劣化を防止するためにエポキシ樹脂を含んでいてもよい。保護層 25 と隣接する層との密着性を向上させるために、前記重合物の側鎖にヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基等を含んでいてもよいし、主鎖または側鎖に塩基酸が含まれていてもよい。

【0027】保護層 25 の形成の際には、塗布中に樹脂とその反応剤、反応開始剤等のほかに、塗布性を向上させるために、溶剤、希釈剤が含まれていてもよい。また、塗膜の安定化を図るために、レベリング剤や、可塑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、等が含まれていてもよい。必要に応じて、顔料や染料により着色してあってもかまわない。

【0028】なお、保護層 25 は、塗布等の手段によらず、樹脂材料を光反射層 24 の上に張り合わせて形成することもできる。また、材質も有機化合物に限らず、無機物をスパッタ法あるいは蒸着法等公知の手段により形成してもよい。さらに、光反射層 24 と保護層 25 との間に、光反射層 24 の酸化を防止する耐酸化層を介在させることもできる。

【0029】本発明では、このような光情報媒体において、読み取りレーザ光入射側と反対側の面に印刷用インクが定着できるように、親水性モノマーを含む重合性樹脂膜 26 を形成している。この親水性モノマーを含む重合性樹脂膜 26 とは、水性のインクを滴下し、30 分後に手で触れてもインクがにじまない程度にそのインクを定着するのに十分な親水性を有する樹脂膜である。すなわち、インクの乾燥により単にインクが付着した状態ではなく、容易に消すことができない程度にインクが定着可能な膜をいう。親水性モノマーを含む重合性樹脂膜 26 上に印刷されたインクは、その付着面積を縮小することなく、親水性モノマーを含む重合性樹脂膜 26 の表面に吸収定着する。

【0030】このような親水性モノマーを含む重合性樹脂膜 26 は、親水性モノマーを含む重合性樹脂材料を乾燥または硬化させることにより得ることができる。例えば、図 2 に示すように、保護層 25 の表面に親水性モノマーを含む重合性樹脂材料をコーティングし、薄い親水

性モノマーを含む重合性樹脂膜 26 を形成することで、その表面に印刷用インクが定着できるようにしている。このような親水性モノマーの具体例としては、ポリエチレングリコール 200 ジアクリレート、ニューフロンティア BPE-10 : 第一工業製薬 (株)、ブレンマー P ME-400 : 日本油脂 (株) のようなポリエチレングリコール単位をもつモノまたはジ (メタ) アクリレート、N-MAN : 日東化学工業 (株)、DMMA : 興人 (株)、NIPAM : 興人 (株) 等の (メタ) アクリルアミド誘導体、DMAEA : 興人 (株) やライトエステル DE : 共栄社化学 (株) 等のアミノ基をもつ (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチルアクリレートやヒドロキシプロピルメタクリレート等の水酸基をもつ (メタ) アクリレート、デネコールアクリレート DA-212 : ナガセ化成工業 (株) やエポキシエステル 400 EA : 共栄社化学 (株) のような多価アルコールジグリシジルエーテルジ (メタ) アクリレート、AR-100、MR-260 (株) 大八化学工業所) のようなアルキレンオキサイド変性リン酸モノまたはジ (メタ) アクリレート、カヤマー PM-21 (日本化薬 (株)) のようなカプラクトン変性リン酸モノまたはジ (メタ) アクリレート、アクリロイルモルホリン、N-ビニルピロリドン等の含窒素環状ビニルモノマーが挙げられる。

【0031】また、親水性モノマーを含む重合性樹脂は、既に述べたように、活性エネルギー線硬化性、具体的には紫外線や電子線硬化型が好ましい。活性エネルギー線硬化性を得るためには、上記保護層の説明で述べた他、公知の手法を適用することが可能である。

【0032】また、紫外線硬化型とするのに使用する光開始剤としては、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジルベンゾイン、ベンゾインエーテル、ベンゾイルベンゾエート、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が例示できる。これらの光開始剤を、適宜 1~10 重量% 程度、好ましくは 2~6 重量% 添加する。開始剤が 10 重量% を越えると、余分な量が多くなるため、密着性、硬度等の物性の低下を招き、また、1 重量% 未満では、十分な硬化性が得られない。

【0033】さらに、親水性モノマーに可溶の親水性樹脂を添加することが好ましい。このような親水性モノマーに可溶の親水性樹脂の具体例としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルホルマール、カルボキシビニルポリマー、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、ポリビニルピロリドン等を挙げることができる。これらの親水性樹脂を少なくとも 1 種以上を用意し、上記のような親水性モノマーや光開始剤、また、必要に応じて他の添加剤を配合してコーティングする。これらの樹脂は、光情報媒体の耐候

性、耐水性、反り等の信頼性や製造性を考慮し、配合比を調整して混合する。親水性樹脂の添加量は、5 重量% 以上、溶解限度 (例えば 50 重量%) 程度が考えられるが、5~20 重量% の範囲とすることが好ましい。親水性樹脂の添加量が 20 重量% を越えると、耐水性が悪くなり、印刷作業性が低下する。また、5 重量% 未満では、インクの濡れ性が悪くなり、印刷後のかすれが生じやすくなる。

【0034】前記親水性モノマーを含む重合性樹脂材料中に、該親水性モノマーに溶解し、かつエチレン性不飽和結合を有する化合物を配合することもできる。このような化合物の具体例としては、スチレン、ビニルアセート等のビニルモノマー、オクチルアクリレート、ステアリルメタクリレート等のアルキルアルコールの (メタ) アクリル酸エステル類、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の多価アルコールの (メタ) アクリル酸エステル類、商品名アロニックス M-1100 (東亜合成化学工業 (株))、カラヤッド DPCA-120 (日本化薬 (株)) 等のポリエステル (メタ) アクリル酸エステル類、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルジアクリレート、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂のアクリル酸エステル、ノボラック型エポキシ樹脂のアクリル酸エステル等のエポキシ基を有する化合物の (メタ) アクリル酸エステル類、ポリイソシアネートとポリオールからなる末端イソシアネートプレポリマーとヒドロキシ基含有 (メタ) アクリレートとの反応物であるウレタン樹脂の (メタ) アクリル酸エステル類が挙げられる。

【0035】前記親水性モノマーを含む重合性樹脂材料中に、必要に応じて添加剤を配合することもできる。例えば、吸水性顔料、湿潤剤、消泡剤、表面張力調整剤、増粘剤等を配合することも良い。吸収性顔料としては、無機または有機顔料であって、その例としては、無機または有機物で表面処理したシリカ、タルク、マイカ、炭酸カルシウムその他、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、メチルセルロース等の微顔料、特殊コーティングにより、アミド系アクリレート等に不溶とされたポリビニルピロリドン、アクリル酸ビニルアルコール共重合体 (スミカゲル SP-510 : 住友化学 (株)) 等の有機顔料を挙げることができる。

【0036】湿潤剤としては、アニオン系またはノニオン系の公知の湿潤剤 (ノブコ 2272 RSN、ノブコウエツト 50、ノブコウエツト SN20T : いずれもサンノブコ (株)) 等を、消泡剤としては、ノブコ 8034、デヒドラン 1620 : いずれもサンノブコ (株)) 等を、表面張力調整剤としては、ペレノール S43、同 S5 : いずれもサンノブコ (株)、ポリエチレンイミン : SP103 : 日本触媒 (株)、アエロジル 200 : 日本アエロジル (株) の無水シリカ、ポリビニルピロリドン、ジベンジリデンソルビトール、酸化ワックス、エチ



レンビスステアリルアミド、水添加ヒマシ油、ベントナイト等の増粘剤を例示することができる。

【0037】添加剤としての吸水性顔料を添加することにより、インクの印刷性の調整や親水性膜形成の際の作業性等を調整するという役割を果たす。湿潤剤を添加することにより、湿潤性を向上させ、流動性を調整し、低起泡性のものを得ることができる。消泡剤や表面張力調整剤を添加することにより、ムラなく塗膜を形成させるのみ有効である。

【0038】顔料の添加により、親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26を不透明または濁色としたり着色することも可能である。このようにすることにより、インクの色や印刷の程度に応じて適した光情報媒体を選択することができ、美観の向上を図ることができる。また、保護層下に設けられた層の色彩を活用して、いわゆるヌキ部分を形成することにより浮き彫り模様とすることも可能である。

【0039】親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26の厚みは、光情報媒体としての記録再生特性に影響が生じることを防止するため5〜30ミクロンの範囲とすることが好ましい。このような膜厚は、上記の材料を適宜配合して粘度等を調整することにより得ることができる。また、親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26は、保護層25の厚みよりも厚くすることにより緩衝効果を高めることができる。この親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26は紫外線硬化樹脂からなる保護層25の上に形成することが好ましい。

【0040】親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26と保護層25との層界の結着性は、透光性基板を構成する他の層の層界の結着性よりも良好であることが好ましい。このような結着性は、保護層25を形成する紫外線硬化性樹脂材料とその上の親水性モノマーを含む重合性樹脂材料との組み合わせを適宜選択し、前記のような成膜法を採用することで得ることができる。例えば、基板上に色素記録層23と金属反射膜24とを有し、反射膜24上にエポキシ樹脂、アクリル樹脂等の紫外線硬化樹脂からなる保護層25を設けた図2に示すような光情報媒体の場合、親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26として、アミド系モノマー及びポリビニルピロリドンを含む樹脂膜を設けることで、前述のような結着性が得られる。保護層25と親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26との層界の結着性が好ましく、親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26を保護層25の表面の一部にのみ形成しても剥がれ難く、保護層25と共に光情報媒体の保護機能を発揮する。さらに、光情報媒体の反りや剥がれ等が少なくなり、記録や再生の特性が劣化するのが防止される。

【0041】光情報媒体の反り等を防止するため、親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26の形成時の収縮率が保護層25を形成する紫外線硬化樹脂の硬化時の収縮率

よりも小さいものが好ましい。また、筆圧や印字圧等に対する光情報媒体の保護の観点から、親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26の硬度は、保護層25の硬度よりも小さく、例えば、えんぴつ硬度で前述した保護層25の硬度2H〜7H/Glassより小さいことが好ましい。このような収縮率や硬さは、親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26に配合されるモノマーの官能基の数に依存するので、配合材料の物性に応じ、単官能モノマーまたは官能基が2程度のモノマーを適宜選択することにより得ることができる。このようにすることにより、反り、剥がれ等の光情報媒体としての信頼性低下を防止でき、安定した記録や再生ができる。

【0042】親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26は、保護層25の全表面にわたって設けてもよいが、例えば、図1に示すように、保護層25の内外周の縁部を除いて設けることもできる。親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26の表面は、微細な粗面とするのがよく、この微細表面状態により、保護層25の表面2に印刷インクが付着したとき、微細な凹部に印刷インクが保持されて定着する、いわゆる投錨効果が付与される。また、粗面によって親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26の表面積が増大され、インク吸収を促進することができる。

【0043】ここにいう粗面とは、水性インクに対する接触角が粗面としない場合よりも小さいものをいい、好ましくは触針式表面粗さ測定器による平均粗さ(Ra)が2.0〜0.1 $\mu$ m程度がよい。この表面粗さの水性インクに対する効果は、膜の物性により多少の違いがあるが、表面粗さが0.1 $\mu$ mより小さいと、ファインラインは解像度良好に描くことができるものの、ベタにインクを形成した場合にかすれが生じる恐れがあり、表面粗さが2.0 $\mu$ mより大きいと、ファインラインもベタも共ににじみやすい。特に、平均粗さ(Ra)を0.9〜0.5 $\mu$ m程度とすることにより、ファインライン印刷もベタ印刷も共に実用上良好に印刷することが可能になる。

【0044】このような親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26の微細な粗面は、保護層25の表面に親水性モノマー樹脂をグラビア塗工することで形成できるが、例えば、保護層25の表面2にフィラーを混合した樹脂をスクリーン印刷やスピンコーティングによりコーティングすることで形成することもできる。例えば親水性樹脂中に、フィラーとして有機または無機顔料を分散すると、容易に粗面を形成でき、その投錨効果も大きい。顔料の粒径は、1〜5 $\mu$ m程度が好ましく、特に3〜5 $\mu$ mの大きさが好ましく、この範囲ではベタ印刷性が良好になる。

【0045】親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26の表面をプラズマ処理すると、同膜26の表面へのインクの定着性がさらに向上する。具体的には、真空状態の希薄不活性ガス雰囲気中にこの光情報媒体を配置し、この



ガス中でプラズマを発生させて処理する。このように処理すると、処理された表面に付着したインクの表面張力が小さく、インクの接触角が小さくなり、いわゆるインクの濡れ性が向上する。この表面へのインクの印刷は、プラズマ処理後、なるべく早く行うことが好ましい。なお、本発明の光情報媒体に適用可能なインクは、水性インクであることが好ましいが、油性インクや紫外線硬化インク等であってもよい。

【0046】既に述べた通り、親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26の表面2に文字等を印刷する場合、筆記やスクリーン印刷等によることもできるが、特にインクジェットプリンターで印刷するのがよい。周知の通り、インクジェットプリンターは、パーソナルコンピュータ等のプリンターとして用いられており、コンピュータで作成した印刷文字や印刷図柄を前記親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26の表面に繰り返し印刷することが可能である。従って、比較的少数の光情報媒体に一定の文字や図柄を印刷するのに適している。また、印刷に際して打撃等の機械的な衝撃や印刷インクの定着のための熱等を加える必要がないため、光情報媒体に損傷を与えることもない。同様にして、ノズル部分をヒーター加熱するバブルジェット方式により、インク粒子を作成し印刷する、いわゆるバブルジェット方式にも適応できる事は言うまでもない。

【0047】また、このような親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26は、レーザ光入射面と反対側の主面に形成するのが通常であるが、レーザ光入射面以外の部分であれば、レーザ光入射側の面のクランピングエリア等の内周部やレーザ光入射に用いない外周部であってもよい。さらに、本発明が適用できる光情報媒体は、CDのような再生専用の媒体や、ライトワンス型の光情報媒体に限らず、エアサンドイッチ構造の媒体や金属基板等に基板を介さず表面に記録を行う型のものであっても好ましく、消去可能な媒体に用いることができることは勿論である。また、円盤形状に限らず、光カード等にも用いることができる。

【0048】なお、図3に示すように、保護層25の上

に紫外線硬化性インク等を用いて、予め模様、文字、図形等を表示27しておき、この上に透明な親水性モノマーを含む重合性樹脂膜26を設けることで、前記の表示27を重合性樹脂膜26を通して見るができるようにしてもよい。この場合、重合性樹脂膜26の表面に印刷すると、下の表示27と表面に印刷した文字や図柄等が重なって見える。

【0049】次に、本発明の具体的な実施例を述べる。スタンパによりスパイラル状にトラッキングガイドを行うための幅0.8 $\mu$ m、深さ0.08 $\mu$ m、トラックピッチ1.6 $\mu$ mのガイド溝が直径の46~117mm $\phi$ の範囲に形成された外形120mm $\phi$ 、内径15mm $\phi$ 、厚み1.2mmのポリカーボネート基板を用意する。

【0050】0.65gの1、1、-ジブチル3、3、3、3、テトラメチル4、5、4、5、-ジベンゾインドジカーボシアニンパークロレート：日本感光色素研究所をジアセトンアルコール10mlに溶解し、これを上記基板上に回転数を変化させながら平均膜厚130nmになるようにスピコートし、乾燥させて、色素記録層を形成した。この上に、金をスパッタリングし、厚さ100nmの反射層を形成した。

【0051】次にスピコート法により多官能アクリレートの主成分とする紫外線硬化樹脂(TYD-102：サンプロコ(株))を塗布し、高圧水銀灯で230mj/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、硬化させて、厚さ10 $\mu$ mの保護層を形成した。この紫外線硬化樹脂からなる保護層の硬さは、鉛筆硬度5H/on glass(2H/on PC)である。

【0052】表1に示す割合で各種樹脂を配合し、これらを21ポットの12個のボールを入れたボールミルを用い、24時間かけて分散し、実施例1~5に示される各種の被膜材料を用意した。また、比較のために、比較例に示される組成による被膜材料も用意した。

【0053】

【表1】

	原 料	実 施 例					比 較 例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
親水性モノマー	PEG200ジメタクリレート *2 フォトマー 4158 *3 ニューフロンティア BPE-10 PEG1000ジメタクリレート N-メチロールアクリルアミド N-メトキシメチルアクリルアミド ジメチルアミノエチルアクリレート アクリロイルモルホリン N-ビニルピロリドン	40		35 25 50 36	10 20 60 30 56 17				
親水性樹脂	*4 M-101 *5 PVP K-90 ヒドロキシエチルセルロース 40%トリビニルアルコール水溶液	10	10				10	15	90
化合物 A	*6 TMPTA *7 フォトマー 3016						60 20	30 40	
光開始剤	ベンゾフェノン *8 イルキュア 651	4	5 4				4	4	
熱硬化剤	*9 ハーメック N *10 ハーメックコバルト N					2 1			
増粘剤	*11 アロジール 200 ジベンジリデンソルビトール	6	5	5			6	5	
顔料	*12 サイロイト 162 タルク	4	5		10		6	10	

【0054】但し、表1における\*1～\*12は次の通りである。

- \*1 親水性モノマーに溶解し、かつラジカル重合性二重結合を有する化合物
- \*2 エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート (サンノブコ (株))
- \*3 エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート (第一工業製薬 (株))
- \*4 反応性ポリビニルアルコール (日東化学工業 (株))
- \*5 ポリビニルピロリドン (ISPテクノロジーズ Inc.)
- \*6 トリメチロールプロパントリアクリレート
- \*7 エポキシ系ジアクリレート (サンノブコ (株))
- \*8 ベンジルジメチルケタール (日本チバガイギー (株))

\*9 メチルエチルケトンパーオキシド (日本油脂 (株))

\*10 ナフテン酸コバルト (日本油脂 (株))

\*11 無水シリカ (日本アエロジル (株))

\*12 表面処理シリカ (富士シリシア化学 (株))

また、実施例4は、2Mradの電子線を照射して硬化被膜を得たものであり、M実施例5は、80℃で30分間加熱して硬化被膜を得た。

【0055】このようにして用意された被膜材料を前記保護層上に、300メッシュのスクリーンを用い、保護層の内外周縁を除いてその上にスクリーン印刷し、前記保護層と同様の条件にて紫外線を照射することにより、厚さ15μmの親水性樹脂膜を形成した。

【0056】この光情報媒体にEFM信号に変調された波長780nmの半導体レーザを、パワー7.8mW、線速1.4m/secにて案内溝に沿って照射すること

により、所定の光学的情報を記録した。その後、これら光情報媒体について、温度 70℃、湿度 85%RH の加速劣化試験を行った。試験開始後 100 時間経過した後の親水性樹脂膜の表面を確認したところ、表 2 に○印で示すように、いずれのものも初期状態との変化は見られなかった。比較例についても同様の加速劣化試験を行ったところ、×印で示されるように、比較例 3 の媒体の試験開始後 100 時間経過した後の表面には、所々に溶けたような斑点が生じた。

【0057】次に、インクジェットプリンタを用い、水性黒インクを用いて印刷し、インクジェット印刷性能（IJP 性能）を調べた。すなわち、インクジェットプリンタによって画数の多い漢字を印字し、線の間が潰れずに印字できるかどうかを調べたが、本実施例のものについては、表 2 に○印で示すように、いずれにもじみやかすれのない良好な印刷結果を得ることができた。これと比べて、比較例 1 のものは、表 2 に△で示すように、ややかすれが生じ、比較例 2 のものは、表 2 に×で示すように、線の間が潰れてしまった。

【0058】親水性樹脂膜の表面に印字後、3 分後に手

で印刷面を擦ってみたが、実施例 1～5 では、表 2 に○印で示すように、いずれもかすれ等は生じなかった。それに対し、比較例 1 及び 2 では、表 2 に×で示すように、いずれにもじみやかすれが発生した。

【0059】光情報媒体の親水性樹脂膜の表面にインクジェットプリンタで前述のような IJP 試験用の印字をした後、これを温度 70℃、湿度 85%RH 及び温度 70℃で 8 時間、湿度 0%RH（DRY）の条件で 100 時間の加速劣化試験を行い、印字のかすれやにじみを確認したところ、表 2 に△で示すように、実施例 4、5 では、ややにじみが見られるが、他のものにはにじみやかすれを見ることはできなかった。これに対し、表 2 に×で示すように、比較例のものはいずれにもじみやかすれが発生した。さらに、保護層と親水性樹脂膜との間の結着性を比較するため、剥離試験（基盤目試験）を行ったが、表 2 に示すように、実施例 1～5 では、比較例 1～3 に比べて良好な結果を得ることができた。

【0060】

【表 2】

評価項目	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
加速劣化試験 100 時間後の外観	○	○	○	○	○	○	○	×
IJP 性能	○	○	○	○	○	△	×	○
印字 3 分後の指触試験	○	○	○	○	○	×	×	○
IJP 印字後の加速劣化試験	○	○	○	△	△	×	×	×
基盤目剥離試験	100 /100	90 /100	100 /100	85 /100	10 /100	80 /100	40 /100	100 /100

【0061】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の光情報媒体によれば、通常的水性インクや油性インクを用いて光情報媒体の保護層の表面に一定の文字や図柄を容易かつ良好に書き込むことができる信頼性の高い光情報媒体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】光情報媒体の外観斜視図である。

【図 2】本発明の実施例を示す光情報媒体の要部模式縦断面図である。

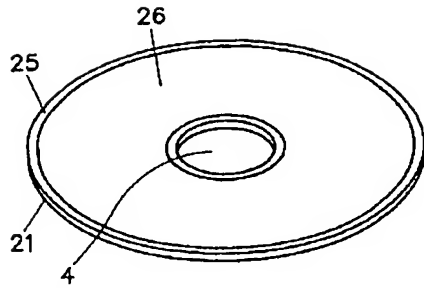
【図 3】本発明の他の実施例を示す光情報媒体の要部模

式縦断面図である。

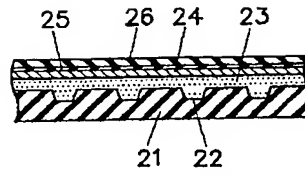
【符号の説明】

- 2 光情報媒体
- 4 クランプ孔
- 21 透光性基板
- 22 案内溝
- 23 色素記録層
- 24 反射層
- 25 保護層
- 26 親水性モノマーを含む重合性樹脂膜

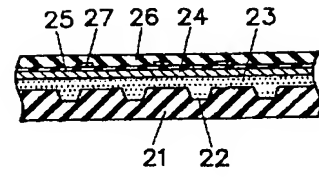
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72) 発明者 石黒 隆  
 東京都台東区上野 6 丁目 16 番 20 号 太陽誘  
 電株式会社内